

⑫ 公開特許公報(A) 平4-124668

⑤ Int.Cl.⁵G 03 F 7/42
C 23 F 1/00
H 01 L 21/027

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7124-2H
7179-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)4月24日

7352-4M H 01 L 21/30 3 6 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 レジスト用剥離剤組成物

⑯ 特 願 平2-243762

⑰ 出 願 平2(1990)9月17日

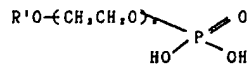
⑱ 発 明 者 脇 屋 和 正 神奈川県高座郡寒川町一之宮7丁目8番22号
 ⑱ 発 明 者 小 林 政 一 神奈川県茅ヶ崎市矢畑75-7
 ⑱ 発 明 者 原 田 庸 一 郎 神奈川県茅ヶ崎市浜竹1-10-16
 ⑱ 発 明 者 田 中 初 幸 神奈川県茅ヶ崎市萩園2722-3-306
 ⑲ 出 願 人 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 レジスト用剥離剤組成物

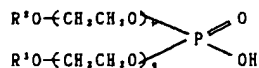
2. 特許請求の範囲

1 (A)有収アミン20～90重量%、(B)一般式



(式中のR'は炭素数8～30のアルキル基又はアルキルフェニル基、nは正数である)

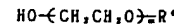
及び一般式



(式中のR'及びR'はそれぞれ炭素数8～30のアルキル基又はアルキルフェニル基であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、p及びqはそれぞれ正数であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種0.1～20重量%、(C)

2-ブチン-1,4-ジオール0.1～20重量%、及び残部が(D)一般式



(式中のR''は炭素数1～5のアルキル基、mは1、2又は3である)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非プロトン性酸性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種から成るレジスト用剥離剤組成物。

2 非プロトン性酸性溶剤がジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンである請求項1記載のレジスト用剥離剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規なレジスト用剥離剤組成物、さらに詳しくは、エッチング処理などで要したレジストパターンに対しても十分な剥離性を有するとともに、水洗時や乾燥によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作製環境に感

影響をもたらすことがない上、リンス処理も水洗のみでよいなど、極めて実用的なレジスト用剥離剤組成物に関するものである。

従来の技術

従来、トランジスタ、IC、LSIなどの半導体デバイスはホトエッチング法によって製造されている。このホトエッチング法によると、該半導体デバイスは、例えばシリコンウエハーなどの無機質基体上に、ホトレジスト層を形成し、その上に所望のパターンを有するマスクを重ねて露光し、現像処理を施すことでレジストパターンを形成させたのち、このレジストパターンをマスクとして、露出した無機質基体に対してエッチング処理や拡散処理を行い、次いで該レジストパターンを無機質基体から剥離除去することにより得られる。

この際用いられるホトレジストには、ネガ型とポジ型とがあるが、主として微細パターンの形成に有利なポジ型ホトレジストが用いられている。このポジ型ホトレジストは、一般にフェノール-アルデヒド樹脂と感光剤とから成るものであって、

しかしながら、このような水溶性の剥離剤においては、水洗時、特に浸せき法による水洗時に、成分の有機アミンが解離してアルカリ性を呈し、アルミニウムや銅などに対して腐食性を有するため、アルミニウムや銅から成る基体上に設けられたレジストパターンの剥離には、アルコール系の有機溶剤によるリンス処理を必要とし、また、剥離液の吸湿により、該有機アミンが解離して、微細化の進む半導体デバイスの製造においてごく僅かでも好ましくないアルミニウムや銅基体の腐食をもたらすおそれがあるなどの問題を有している。

このような問題を解決するために、有機アミンを含有せず、グリコールモルアルキルエーテルや非プロトン性極性溶剤のみから成る剥離剤を用いる場合、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対しては剥離性が十分でないという問題が生じる。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来のレジスト用剥離剤が有する欠点を克服し、エッチング処理などで変

質したレジストパターンに対しても十分な剥離性を有するとともに、水洗時や吸湿によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リンス処理も水洗のみでよいなど、実用的なレジスト用剥離剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

しかしながら、このような剥離剤においては、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有しているため、毒性があり、廃液処理などに問題がある上、非水溶性であるために剥離処理後のリンス工程が煩雑になるのを免れず、さらに使用するアルキルベンゼンスルホン酸が高吸湿性のため酸性を呈し、下地配線層を腐食しやすいなどの欠点があった。

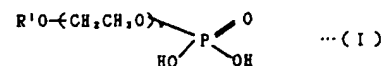
したがって、このような欠点を改良するために有機アミンと、グリコールモルアルキルエーテル又は非プロトン性極性溶剤、例えばジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンなどから成る水溶性の剥離剤が開発され、市販されている。

質したレジストパターンに対しても十分な剥離性を有するとともに、水洗時や吸湿によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リンス処理も水洗のみでよいなど、実用的なレジスト用剥離剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

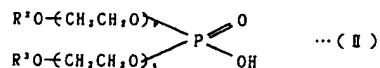
本発明者らは、前記の好ましい性質を有するレジスト用剥離剤組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の割合の有機アミンとある種のリン酸エステル系界面活性剤と2-ブテン-1,4-ジオール、及びグリコールモルアルキルエーテルや非プロトン性極性溶剤から成る組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)有機アミン20～90重量%、(B)一般式



(式中のR¹は炭数8～30のアルキル基又はアルキルフェニル基、nは正数である)

及び一般式



(式中のR²及びR³はそれぞれ炭数8～30のアルキル基又はアルキルフェニル基であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、p及びqはそれぞれ正数であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種0.1～20重量%、(C)2-ブチン-1,4-ジオール0.1～20重量%、及び残部が(D)一般式

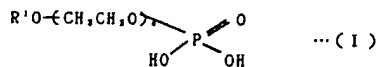


(式中のR⁴は炭数1～5のアルキル基、mは1、2又は3である)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非プロトン性極性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種から成るレジスト用剥離剤組成物を提供

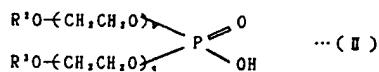
これらの有機アミンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その含有量は組成物全重量に基づき20～90重量%の範囲にあることが必要である。この量が20重量%未満では剥離性に劣るし、90重量%を超えると保存安定性が悪くなり、実用的でない。

本発明組成物においては、(B)成分として、一般式



(式中のR¹及びn前記と同じ意味をもつ)

及び



(式中のR¹、R²、p及びqは前記と同じ意味をもつ)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

このようなリン酸エステル系界面活性剤としては、例えばアデカコールPS-440E、PS-509E(い

するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物における(A)成分の有機アミンとしては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン、脂肪式アミン、芳香族アミン、複素環式アミンのいずれも用いることができる。第一級脂肪族アミンとしては、例えばモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなどが、第二級脂肪族アミンとしては、例えばジエタノールアミン、イミノビスプロピルアミンなどが、第三級脂肪族アミンとしては、例えばジエチルアミノエタノールなどが好ましく挙げられる。

また、脂肪式アミンとしては、例えばシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが、芳香族アミンとしては、例えばベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミンなどが、複素環式アミンとしては、例えばN-ヒドロキシエチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセンなどが挙げられる。

これも旭冠化工(株)製、商品名)、Gafac RB-410(京邦化学工業(株)製、商品名)などが市販されている。

この(B)成分のリン酸エステル系界面活性剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、またその含有量は組成物全重量に基づき0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%の範囲にあることが必要である。この量が0.1重量%未満では吸着による有機アミンの剥離によって生じるアルミニウムや銅基体へのごく値かな腐食を低減させる効果が十分に発現されないし、20重量%を超えると剥離性が低下する。

本発明組成物においては、(C)成分として2-ブチン-1,4-ジオールが用いられるが、このものの含有量は、組成物全重量に基づき0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%の範囲にあることが必要である。この量が0.1重量%未満では、前記(B)成分と同様吸着による有機アミンの剥離によって生じるアルミニウムや銅基体へのごく値かな腐食を低減させる効果が十分に発現され

ないし、20重量%を超えると剥離性が低下する。

本発明組成物においては、(D)成分として、一般式



(式中の R^1 及び m は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非プロトン性極性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

前記一般式(III)で表わされるグリコールモノアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどを好ましく挙げることができる。

また、非プロトン性極性溶剤としては、例えばジメチルスルホキシド、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N -メチル-2-ピロリドン、 N,N -ジメチルイミダゾリジノンなどを好ましく挙げることができる。

本発明組成物においては、該(D)成分の溶剤と

剥離剤組成物を用いて除去処理する。この除去処理には、通常従来慣用されている浸せき法が用いられる。除去処理後、水洗いによるリンス処理を施すことで、レジストパターンが完全に除去された高品質の基体を得ることができる。該リンス処理においては、必要に応じ、まずアルコールやケトンなどを用いて洗浄したのち、水洗してもよい。

また、該基体としては、例えばシリコンウエハーの他に、窒化ケイ素、ガリウム-ヒ素、銅、酸化クロム、ニッケル、クロム、アルミニウム、インジウム、チタン酸化膜などの被膜を有するものが挙げられる。

発明の効果

本発明のレジスト用剥離剤組成物は、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対しても十分な剥離性を有するとともに、水洗時や吸湿によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リンス処理も水洗のみでよいなど、実用的価値が極めて高い。

して、前記のグリコールモノアルキルエーテルを1種又は2種以上組み合わせて用いてもよいし、非プロトン性極性溶剤を1種又は2種以上組み合わせて用いてもよく、あるいはグリコールモノアルキルエーテル1種以上と非プロトン性極性溶剤1種以上とを組み合わせて用いてもよい。

本発明のレジスト用剥離剤組成物を適用しうるホトレジストとしては、例えばノボラック樹脂とキノンジアジド系の光分解剤とを含有して成るものを好ましく挙げることができるが、特にクレゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系の光分解剤との組合せから成るポジ型ホトレジストが好適である。

次に、本発明のレジスト用剥離剤組成物の使用方法の1例について説明すると、まず基体上に設けられたホトレジスト層に、活性光線を用いて画像形成露光を施したのち、現像処理して基体上にレジストパターンを形成し、次いでこのレジストパターンをマスクとして基体をエッチング処理したのち、基体上に残存するレジストパターンを該

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～8、比較例1～5

シリコンウエハー上に、密着性付与剤を塗布したのち、クレゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド基含有化合物とを含有して成るポジ型ホトレジストのOFPR-800(東京応化工業社製)を $3.0\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、 110°C で90秒間ホットプレート上で乾燥させたのち、このレジスト層にマスクを介して紫外線を選択的に照射し、次いで現像処理してレジストパターンを有するシリコンウエハーを得た。

次に、このようにして得られたレジストパターンを有するシリコンウエハーに対し、それぞれ(a) 180°C での加熱処理、(b)Crエッチング処理を施して、サンプル(a)及びサンプル(b)を作成した。次いで、サンプル(a)、(b)を、第1表に示す組成の剥離液(100°C)中に所定時間浸せき

したのち、純水でリンス処理したものについて、
剥離状態を観察し、次の判定基準に従って剥離性
を評価した。

判定基準

- ◎：浸せき時間2分以内に剥離されている。
○：浸せき時間が2分を超え5分以内に剥離
されている。
△：浸せき時間が5分を超え10分以内に剥
離されている。
×：剥離するのに10分より長い浸せき時間
を要す。

また、透明なガラス板上にアルミニウムを蒸着
して得たアルミニウム基体を、剥離液の10重量
%水溶液に40℃にて浸せきし、アルミニウムが
安全に溶解するまでの時間を測定し、剥離液のア
ルミニウム腐食速度を求めた。

第 1 表

		剥 離 液 組 成 (重量%)						剥 離 性		10wt%水溶液のアル ミニウム剥離速度 (Å/min)	
		有 機 ア ミ ン		リン酸エステル 系活性剤		2-ブチン- 1,4-ジオール		溶 剤			(100%)
		種 類	量	種 類	量	量	種 類	量	(a)		
実 施 例	1	モノエタノールアミン	70	RB-410	5	5	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	20	◎	○	5>
	2	N-ヒドロキシ エチルピペラジン	30	PS-509E	5	5	ジメチルスルホキシド	60	◎	○	5>
	3	DBU	30	PS-440E	5	5	ジメチルスルホキシド	60	◎	○	5>
	4	モノエタノールアミン	50	PS-440E	20	20	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	10	◎	△	5>
	5	モノエタノールアミン	70	PS-440E	10	10	ジメチルスルホキシド	10	◎	○	5>
	6	モノエタノールアミン	70	RB-410	5	5	N-メチル-2-ピロリドン	20	◎	○	5>
	7	モノエタノールアミン	70	PS-509E	5	5	N,N-ジメチルイミダ ゾリジン	20	◎	○	5>
	8	2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	70	RB-410	5	5	ジメチルスルホキシド	20	◎	○	5>
比 較 例	1	モノエタノールアミン	70	-	-	-	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	30	◎	○	76
	2	N-ヒドロキシ エチルピペラジン	30	-	-	-	ジメチルスルホキシド	70	◎	○	74
	3	-	-	-	-	-	N-メチル-2-ピロリドン	100	×	×	5>
	4	モノエタノールアミン	30	RB-410	5	-	ジメチルスルホキシド	65	◎	○	73
	5	モノエタノールアミン	30	-	-	5	ジメチルスルホキシド	65	◎	○	68

(注) DBU:1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン
リン酸エステル系活性剤
アデカコールPS-440E、PS-509E(旭電化工業(株)製、商品名)
Galac RB-410(東邦化学工業(株)製、商品名)

実施例9～11、比較例6～8

第2表に示す組成の剥離液を調製し、この剥離液の10重量%水溶液に60℃にて厚さ約10 μ mの銅片を360分間浸せきしたのち、取り出し、浸せき前後の銅片の重量を測定し、重量の減少量を求めた。その結果を第2表に示す。

第 2 表

		剥 離 液 組 成 (重量%)							10wt%水溶液中の 銅片の重量減少量 (mg)
		有 機 ア ミ ン		リン酸エステル 系活性剤		2-ブチン- 1,4-ジオール	溶 剤		
		種 類	量	種 類	量	量	種 類	量	
実 施 例	9	モノエタノールアミン	70	PS-440E	5	5	ジメチルスルホキシド	20	4
	10	モノエタノールアミン	70	PS-509E	5	5	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	20	5
	11	2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	70	RB-410	10	10	N-メチル-2-ピロリドン	10	4
比 較 例	6	モノエタノールアミン	70	-	-	-	ジメチルスルホキシド	30	12
	7	モノエタノールアミン	70	PS-440E	5	-	ジメチルスルホキシド	25	9
	8	モノエタノールアミン	70	-	-	5	ジメチルスルホキシド	25	7